

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

27.8.2004

REC'D 24 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 9月26日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-336162  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-336162]

出願人 株式会社ニコン  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願  
【整理番号】 03-0711NK  
【提出日】 平成15年 9月26日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C03B 20/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内  
【氏名】 國分 崇生  
【特許出願人】  
【識別番号】 000004112  
【氏名又は名称】 株式会社ニコン  
【代理人】  
【識別番号】 100112427  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 藤本 芳洋  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 168687  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0016868

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項1】**

露光ビームでマスクを照明し、投影光学系を介して前記マスクのパターンを基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系の前記基板側の光学素子との間に所定の液体を介在させた投影露光装置に使用される光学素子において、

前記投影光学系の前記基板側の光学素子の前記基板側の表面及び前記基板側の光学素子の側面に溶解防止膜が成膜されていることを特徴とする光学素子。

**【請求項2】**

前記基板側の光学素子の前記基板側の表面及び前記基板側の光学素子の側面に成膜された前記溶解防止膜は、同一の材料を用いて成膜されることを特徴とする請求項1に記載の光学素子。

**【請求項3】**

前記溶解防止膜は、湿式法で成膜されることを特徴とする請求項2に記載の光学素子。

**【請求項4】**

前記同一の材料は、フッ化マグネシウム ( $MgF_2$ ) であることを特徴とする請求項2に記載の光学素子。

**【請求項5】**

前記基板側の光学素子の前記基板側の表面に成膜された前記溶解防止膜は、親水性の溶解防止膜であり、前記基板側の光学素子の側面に成膜された前記溶解防止膜は、撥水性の溶解防止膜であることを特徴とする請求項1に記載の光学素子。

**【請求項6】**

露光ビームでマスクを照明し、前記マスクのパターンを投影光学系を介して基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系の前記基板側の光学素子との間に所定の液体を介在させた投影露光装置において、

前記投影光学系の前記基板側の光学素子の前記基板側の表面及び前記基板側の光学素子の側面に溶解防止膜が成膜されていることを特徴とする投影露光装置。

**【請求項7】**

前記基板側の光学素子の前記基板側の表面及び前記基板側の光学素子の側面に成膜された前記溶解防止膜は、同一の材料を用いて成膜されることを特徴とする請求項6に記載の投影露光装置。

**【請求項8】**

前記基板側の光学素子の前記基板側の表面に成膜された前記溶解防止膜は、親水性の溶解防止膜であり、前記基板側の光学素子の側面に成膜された前記溶解防止膜は、撥水性の溶解防止膜であることを特徴とする請求項7に記載の投影露光装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】光学素子及び投影露光装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、半導体素子、撮像素子（C C D等）、液晶表示素子、又は薄膜磁気ヘッド等のデバイスを製造するためのリソグラフィ工程でマスクパターンを感光性の基板上に転写するために用いられる液浸法を用いた投影露光装置に使用される光学素子、及び該光学素子を用いた投影露光装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

半導体素子等を製造する際に、マスクとしてのレチクルのパターンの像を投影光学系を介して、感光性の基板としてのレジストが塗布されたウエハ（又はガラスプレート等）上の各ショット領域に転写する投影露光装置が使用されている。従来は投影露光装置として、ステップ・アンド・リピート方式の縮小投影型の露光装置（ステッパ）が多用されていたが、最近ではレチクルとウエハとを同期走査して露光を行うステップ・アンド・スキャン方式の投影露光装置も注目されている。

【0003】

投影露光装置に備えられている投影光学系の解像度は、使用する露光波長が短くなるほど、また投影光学系の開口数が大きいほど高くなる。そのため、集積回路の微細化に伴い投影露光装置で使用される露光波長は年々短波長化しており、投影光学系の開口数も増大してきている。そして、現在主流の露光波長は、K r Fエキシマレーザの248 nmであるが、更に短波長のA r Fエキシマレーザの193 nmも実用化されている。

【0004】

ところで露光光の短波長化に伴い所望の結像性能を確保しつつ露光に十分な光量を確保できる透過率を有する硝材は限定されていることから、投影光学系の下面とウエハ表面との間を水、又は有機溶媒等の液体で満たし、液体中の露光光の波長が、空気中の $1/n$ 倍（nは液体の屈折率で通常1.2～1.6程度）になることをを利用して解像度を向上する液浸型の投影露光装置が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

【特許文献1】特開平10-303114号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

この液浸型の投影露光装置を、ステップ・アンド・リピート方式の投影露光装置として構成する場合には、投影光学系と液体とが接するために、液体と接した投影光学系の先端部が液体によって浸食される可能性がある。また、液浸型の投影露光装置を、ステップ・アンド・スキャン方式の投影露光装置として構成する場合には、ウエハを移動させながら露光を行うため、ウエハを移動させている間も投影光学系とウエハとの間には液体が満たされている必要があり、液体と接した投影光学系の先端部が液体によって浸食される可能性がある。更に、ウエハ交換時には、投影光学系とウエハとの間に満たされている液体を除去する必要があるが、液体を除去する際に液体が投影光学系の先端部の光学素子の側面に回り込む恐れがあり、液体が投影光学系の先端部の光学素子の側面に回り込んだ場合には、光学素子の側面部から光学素子が侵食される可能性がある。

【0007】

従って、投影光学系とウエハとの間に満たされている液体により光学素子が侵食された場合には、投影光学系において所望の光学性能が得られないという問題があった。

【0008】

本発明の課題は、液浸法を適用した場合に、投影光学系の先端部の基板側の表面及び光学素子の側面が液体によって浸食されない光学素子、及び該光学素子を用いた投影露光装置を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

請求項1記載の光学素子は、露光ビームでマスクを照明し、投影光学系を介して前記マスクのパターンを基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系の前記基板側の光学素子との間に所定の液体を介在させた投影露光装置に使用される光学素子において、前記投影光学系の前記基板側の光学素子の前記基板側の表面及び前記基板側の光学素子の側面に溶解防止膜が成膜されていることを特徴とする。

## 【0010】

この請求項1記載の光学素子によれば、光学素子の基板側の表面及び光学素子の側面に溶解防止膜が成膜されているため、光学素子の基板側の表面からの溶解を防止することができると共に、光学素子の側面からの溶解を防止することができるため、投影光学系の光学性能を維持することができる。

## 【0011】

また、請求項2記載の光学素子は、前記基板側の光学素子の前記基板側の表面及び前記基板側の光学素子の側面に成膜された前記溶解防止膜は、同一の材料を用いて成膜されることを特徴とする。

## 【0012】

この請求項2記載の光学素子によれば、光学素子の基板側の表面及び光学素子の側面への溶解防止膜の成膜を一度に行うことができるため、簡易な工程により溶解防止膜の成膜を行うことができる。

## 【0013】

また、請求項3記載の光学素子は、前記溶解防止膜が湿式法で成膜されることを特徴とする。この請求項3記載の光学素子によれば、光学素子の基板側の表面及び光学素子の側面への溶解防止膜の成膜を一度に行うことができるため、隙間なく完全に基板を保護できる。

## 【0014】

また、請求項4記載の光学素子は、前記同一の材料がフッ化マグネシウム (MgF<sub>2</sub>) であることを特徴とする。この請求項4記載の光学素子によれば、同一の材料は、フッ化マグネシウム (MgF<sub>2</sub>) であるため、基板を完全に保護することができる。

## 【0015】

また、請求項5記載の光学素子は、前記基板側の光学素子の前記基板側の表面に成膜された前記溶解防止膜は、親水性の溶解防止膜であり、前記基板側の光学素子の側面に成膜された前記溶解防止膜は、撥水性の溶解防止膜であることを特徴とする。

## 【0016】

ここで光学素子の側面に成膜されている溶解防止膜は、光学素子の基板側の表面に成膜されている溶解防止膜に比較して、撥水性能に優れた溶解防止膜であり、基板側の表面に成膜されている溶解防止膜は、光学素子の側面に成膜されている溶解防止膜に比較して、親水性能に優れた溶解防止膜である。

## 【0017】

この請求項5記載の光学素子によれば、光学素子の側面に成膜されている溶解防止膜が撥水性の溶解防止膜であることから、光学素子の側面に付着した液体を基板側に容易に回り込ませることができ、光学素子の基板側の表面に成膜されている溶解防止膜が親水性の溶解防止膜であることから、光学素子の基板側表面と基板との間を常に液体で満たすことができる。

## 【0018】

また、請求項6記載の投影露光装置は、露光ビームでマスクを照明し、前記マスクのパターンを投影光学系を介して基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系の前記基板側の光学素子との間に所定の液体を介在させた投影露光装置において、前記投影光学系の前記基板側の光学素子の前記基板側の表面及び前記基板側の光学素子の側面に溶解防止膜が成膜されていることを特徴とする。

## 【0019】

この請求項6記載の投影露光装置によれば、光学素子の基板側表面及び光学素子の側面に溶解防止膜が成膜されているため、投影光学系の先端部と基板との間に満たされた液体により光学素子が溶解することない。従って、光学素子を頻繁に交換する必要がなく、投影露光装置の高スループットを維持することができる。更に、液体により光学素子が溶解することができないため、投影光学系の光学性能を維持することができ、最適な状態で露光を続けることができる。

## 【0020】

また、請求項7記載の投影露光装置は、前記基板側の光学素子の前記基板側の表面及び前記基板側の光学素子の側面に成膜された前記溶解防止膜は、同一の材料を用いて成膜されることを特徴とする。

## 【0021】

この請求項7記載の投影露光装置によれば、光学素子の基板側の表面及び光学素子の側面への溶解防止膜の成膜を一度に行うことができるため、簡易な工程により溶解防止膜の成膜を行うことができる。

## 【0022】

また、請求項8記載の投影露光装置は、前記基板側の光学素子の前記基板側の表面に成膜された前記溶解防止膜は、親水性の溶解防止膜であり、前記基板側の光学素子の側面に成膜された前記溶解防止膜は、発水性の溶解防止膜であることを特徴とする。

## 【0023】

ここで光学素子の側面に成膜されている溶解防止膜は、光学素子の基板側の表面に成膜されている溶解防止膜に比較して、撥水性能に優れた溶解防止膜であり、基板側の表面に成膜されている溶解防止膜は、光学素子の側面に成膜されている溶解防止膜に比較して、親水性能に優れた溶解防止膜である。

## 【0024】

この請求項8記載の投影露光装置によれば、光学素子の側面に成膜されている溶解防止膜が撥水性の溶解防止膜であることから、光学素子の側面に付着した液体を基板側に容易に回り込ませることができ、光学素子の基板側の表面に成膜されている溶解防止膜が親水性の溶解防止膜であることから、光学素子の基板側表面と基板との間を常に液体で満たすことができる。

## 【発明の効果】

## 【0025】

本発明の光学素子によれば、光学素子の基板側の表面及び光学素子の側面に溶解防止膜が成膜されているため、光学素子の溶解を防止することができ、投影光学系の光学性能を維持することができる。

## 【0026】

また、本発明の投影露光装置によれば、投影光学系の先端部と基板との間に満たされた液体により光学素子が溶解することないため、光学素子を頻繁に交換する必要がなく、投影露光装置の高スループットを維持することができる。更に、液体により光学素子が溶解することができないため、投影光学系の光学性能を維持することができ、最適な状態で露光を続けることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0027】

以下、図面を参照して、本発明の第1の実施の形態にかかる投影露光装置の説明を行う。図1は、第1の実施の形態にかかるステップ・アンド・リピート方式の投影露光装置の概略構成を示す図である。また、以下の説明においては、図1中に示すXYZ直交座標系を設定し、このXYZ直交座標系を参照しつつ各部材の位置関係について説明する。XYZ直交座標系は、X軸及びY軸がウエハWに対して平行となるよう設定され、Z軸がウエハWに対して直交する方向に設定されている。図中のXYZ座標系は、実際にはXY平面が水平面に平行な面に設定され、Z軸が鉛直上方向に設定される。

## 【0028】

この実施の形態にかかる投影露光装置は、図1に示すように、露光光源であるArFエキシマレーザ光源を含み、オプティカル・インテグレータ（ホモジナイザー）、視野絞り、コンデンサレンズ等から構成される照明光学系1を備えている。光源から射出された波長193nmの紫外パルス光よりなる露光光（露光ビーム）ILは、照明光学系1を通過し、レチクル（マスク）Rに設けられたパターンを照明する。レチクルRを通過した光は、両側（又はウエハW側に片側）テレセントリックな投影光学系PLを介して、フォトマスクが塗布されたウエハ（基板）W上の露光領域に所定の投影倍率 $\beta$ （例えば、 $\beta$ は1/4, 1/5等）で縮小投影露光する。

## 【0029】

なお、露光光ILとしては、KrFエキシマレーザ光（波長248nm）、F2レーザ光（波長157nm）や水銀ランプのi線（波長365nm）等を使用してもよい。

## 【0030】

また、レチクルRはレチクルステージRST上に保持され、レチクルステージRSTにはX方向、Y方向及び回転方向にレチクルRを微動させる機構が組み込まれている。レチクルステージRSTは、レチクルレーザ干渉計（不図示）によってX方向、Y方向及び回転方向の位置をリアルタイムに計測され、且つ制御されている。

## 【0031】

また、ウエハWはウエハホルダ（不図示）を介してZステージ9上に固定されている。また、Zステージ9は、投影光学系PLの像面と実質的に平行なXY平面に沿って移動するXYステージ10上に固定されており、ウエハWのフォーカス位置（Z方向の位置）及び傾斜角を制御する。Zステージ9は、Zステージ9上に位置する移動鏡12を用いたウエハレーザ干渉計13によってX方向、Y方向及び回転方向の位置をリアルタイムに計測され、且つ制御されている。また、XYステージ10は、ベース11上に載置されており、ウエハWのX方向、Y方向及び回転方向を制御する。

## 【0032】

この投影露光装置に備えられている主制御系14は、レチクルレーザ干渉計により計測された計測値に基づいてレチクルRのX方向、Y方向及び回転方向の位置の調整を行なう。即ち、主制御系14は、レチクルステージRSTに組み込まれている機構に制御信号を送信し、レチクルステージRSTを微動させることによりレチクルRの位置調整を行なう。

## 【0033】

また、主制御系14は、オートフォーカス方式及びオートレベリング方式によりウエハW上の表面を投影光学系PLの像面に合わせ込むため、ウエハWのフォーカス位置（Z方向の位置）及び傾斜角の調整を行なう。即ち、主制御系14は、ウエハステージ駆動系15に制御信号を送信し、ウエハステージ駆動系15によりZステージ9を駆動させることによりウエハWのフォーカス位置及び傾斜角の調整を行なう。更に、主制御系14は、ウエハレーザ干渉計13により計測された計測値に基づいてウエハWのX方向、Y方向及び回転方向の位置の調整を行なう。即ち、主制御系14は、ウエハステージ駆動系15に制御信号を送信し、ウエハステージ駆動系15によりXYステージ10を駆動させることによりウエハWのX方向、Y方向及び回転方向の位置調整を行なう。

## 【0034】

露光時には、主制御系14は、ウエハステージ駆動系15に制御信号を送信し、ウエハステージ駆動系15によりXYステージ10を駆動させることによりウエハW上の各ショット領域を順次露光位置にステップ移動させる。即ち、ステップ・アンド・リピート方式によりレチクルRのパターン像をウエハW上に露光する動作を繰り返す。

## 【0035】

この投影露光装置においては、露光波長を実質的に短くし、且つ解像度を向上させるために液浸法が適用されている。ここで、液浸法を適用した液浸型の投影露光装置においては、少なくともレチクルRのパターン像をウエハW上に転写している間は、ウエハWの表

面と投影光学系PLのウエハW側の光学素子4の先端面（下面）との間に所定の液体7が満たされている。投影光学系PLは、投影光学系PLを構成する石英または蛍石により形成された複数の光学素子を収納する鏡筒3を備えている。この投影光学系PLにおいては、最もウエハW側の光学素子4が蛍石により形成されており、光学素子4のウエハW側の先端部4A（図2参照）のみが液体7と接触するように構成されている。これによって、金属からなる鏡筒3の腐食等が防止されている。

#### 【0036】

ここで、光学素子4の基材は蛍石であり、光学素子4の先端部4A、及び光学素子4の側面部4B（図2参照）、即ち、液体7と接触する部分には、溶解防止膜としてフッ化マグネシウム（MgF<sub>2</sub>）が成膜されている。

#### 【0037】

また、液体7としては、半導体製造工場等で容易に大量に入手できる純水が使用されている。なお、純水は不純物の含有量が極めて低いため、ウエハWの表面を洗浄する作用が期待できる。

#### 【0038】

図2は、投影光学系PLの光学素子4の先端部4A及びウエハWと、その先端部4AをX方向に挟む2対の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。また、図3は、投影光学系PLの光学素子4の先端部4Aと、その先端部4AをY方向に挟む2対の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。この実施の形態にかかる投影露光装置は、液体7の供給を制御する液体供給装置5及び液体7の排出を制御する液体回収装置6を備えている。

#### 【0039】

液体供給装置5は、液体7のタンク（図示せず）、加圧ポンプ（図示せず）、温度制御装置（図示せず）等により構成されている。また、液体供給装置5には、図2に示すように、供給管21を介して先端部4Aの+X方向側に細い先端部を有する排出ノズル21aが、供給管22を介して先端部4Aの-X方向側に細い先端部を有する排出ノズル22aが接続されている。また、液体供給装置5には、図3に示すように、供給管27を介して先端部4Aの+Y方向側に細い先端部を有する排出ノズル27aが、供給管28を介して先端部4Aの-Y方向側に細い先端部を有する排出ノズル28aが接続されている。液体供給装置5は、温度制御装置により液体7の温度を調整し、排出ノズル21a、22a、27a、28aの中の少なくとも1つの排出ノズルより、供給管21、22、27、28の中の少なくとも1つの供給管を介して温度調整された液体7をウエハW上に供給する。なお、液体7の温度は、温度制御装置により、例えはこの実施の形態にかかる投影露光装置が収納されているチャンバ内の温度と同程度に設定される。

#### 【0040】

液体回収装置6は、液体7のタンク（図示せず）、吸引ポンプ（図示せず）等により構成されている。また、液体回収装置6には、図2に示すように、回収管23を介して先端部4Aの-X方向側に広い先端部を有する流入ノズル23a、23bが、回収管24を介して先端部4Aの+X方向側に広い先端部を有する流入ノズル24a、24bが接続されている。なお、流入ノズル23a、23b、24a、24bは、先端部4Aの中心を通りX軸に平行な軸に対して扇状に開いた形で配置されている。また、液体回収装置6には、図3に示すように、回収管29を介して先端部4Aの-Y方向側に広い先端部を有する流入ノズル29a、29bが、回収管30を介して先端部4Aの+Y方向側に広い先端部を有する流入ノズル30a、30bが接続されている。なお、流入ノズル29a、29b、30a、30bは、先端部4Aの中心を通りY軸に平行な軸に対して扇状に開いた形で配置されている。

#### 【0041】

液体回収装置6は、流入ノズル23a及び23b、24a及び24b、29a及び29b、30a及び30bの中の少なくとも1つの流入ノズルより、回収管23、24、29、30の中の少なくとも1つの回収管を介して液体7をウエハW上から回収する。

## 【0042】

次に、液体7の供給及び回収方法について説明する。図2において、実線で示す矢印25Aの方向(-X方向)にウエハWをステップ移動させる際には、液体供給装置5は、供給管21及び排出ノズル21aを介して光学素子4の先端部4AとウエハWとの間に液体7を供給する。液体回収装置6は、回収管23及び流入ノズル23a, 23bを介してウエハW上から液体供給装置5により先端部4AとウエハWとの間に供給された液体7を回収する。この場合においては、液体7はウエハW上を矢印25Bの方向(-X方向)に流れしており、ウエハWと光学素子4との間は液体7により安定に満たされる。

## 【0043】

一方、図2において、2点鎖線で示す矢印26Aの方向(+X方向)にウエハWをステップ移動させる際には、液体供給装置5は、供給管22及び排出ノズル22aを介して光学素子4の先端部4AとウエハWとの間に液体7を供給する。液体回収装置6は、回収管24及び流入ノズル24a, 24bを介して、液体供給装置5により先端部4AとウエハWとの間に供給された液体7を回収する。この場合においては、液体7はウエハW上を矢印26Bの方向(+X方向)に流れおり、ウエハWと光学素子4との間は液体7により安定に満たされる。

## 【0044】

また、ウエハWをY方向にステップ移動させる際には、Y方向から液体7の供給及び回収を行なう。即ち、図3において、実線で示す矢印31Aの方向(-Y方向)にウエハWをステップ移動させる際には、液体供給装置5は、供給管27及び排出ノズル27aを介して、液体7を供給する。液体回収装置6は、回収管29及び流入ノズル29a, 29bを介して、液体供給装置5により先端部4AとウエハWとの間に供給された液体7を回収する。この場合においては、液体7は、光学素子4の先端部4Aの直下の露光領域上を矢印31Bの方向(-Y方向)に流れる。

## 【0045】

また、ウエハWを+Y方向にステップ移動させる際には、液体供給装置5は、供給管28及び排出ノズル28aを介して、液体7を供給する。液体回収装置6は、回収管30及び流入ノズル30a, 30bを介して、液体供給装置5により先端部4AとウエハWとの間に供給された液体7を回収する。この場合においては、液体7は、光学素子4の先端部4Aの直下の露光領域上を+Y方向に流れる。

## 【0046】

なお、X方向またはY方向から液体7の供給及び回収を行うノズルだけでなく、例えば斜めの方向から液体7の供給及び回収を行うためのノズルを設けてもよい。

## 【0047】

次に、液体7の供給量及び回収量の制御方法について説明する。図4は、投影光学系PLを構成する光学素子4とウエハWの間に液体7を供給及び回収している状態を示す図である。図4に示すように、ウエハWが矢印25Aの方向(-X方向)に移動している場合において、排出ノズル21aより供給された液体7は、矢印25Bの方向(-X方向)に流れ、流入ノズル23a, 23bにより回収される。ウエハWが移動中であっても光学素子4とウエハWとの間に充填される液体7の量を一定に保つため、液体7の供給量Vi( $m^3/s$ )と回収量Vo( $m^3/s$ )とを等しくする。また、XYステージ10(ウエハW)の移動速度vに基づいて液体7の供給量Vi及び回収量Voを調整する。即ち、数式1に基づいて液体7の供給量Vi及び回収量Voが算出される。

(数式1)

$$V_i = V_o = D \cdot v \cdot d$$

ここで、Dは図1に示すように光学素子4の先端部4Aの直径(m)、vはXYステージ10の移動速度(m/s)、dは投影光学系PLの作動距離(ワーキング・ディスタンス)(m)である。XYステージ10をステップ移動するときの速度vは主制御系14により設定され、D及びdは予め入力されているため、数式1に基づいて液体7の供給量Vi及び回収量Voを算出し、調整することにより、液体7は光学素子4とウエハWとの間

に常時満たされる。

【0048】

なお、投影光学系PLの作動距離dは、光学素子4とウエハWとの間に液体7を安定して存在させるために可能な限り狭いほうが望ましい。例えば、投影光学系PLの作動距離dは、2mm程度に設定される。

【0049】

この第1の実施の形態にかかる投影露光装置によれば、光学素子の基板側の表面及び光学素子の側面に溶解防止膜が成膜されているため、光学素子の溶解を確実に防止することができる。また、光学素子の基板側の表面及び光学素子の側面へ同一の材料を用いた溶解防止膜を成膜しているため、溶解防止膜の成膜を一度に行うことができ、簡易な工程により溶解防止膜の成膜を行うことができる。

【0050】

また、投影光学系の先端部と基板との間に満たされた液体により光学素子が溶解するこないため、光学素子を頻繁に交換する必要がなく、投影露光装置の高スループットを維持することができる。また、溶解した光学素子を交換するために、露光装置の稼動を停止させることなく、最終製品を効率よく生産することができる。更に、液体により光学素子が溶解するこないため、投影光学系の光学性能を維持することができることから、生産される最終製品の品質を安定させることができ、最適な状態で露光を続けることができる。

【0051】

また、波長が200nm程度の露光光に対する純水の屈折率nは約1.44であり、波長193nmであるArFエキシマレーザ光は、ウエハW上において $1/n$ 、即ち134nmに短波長化されるため、高い解像度を得ることができる。

【0052】

また、この第1の実施の形態にかかる投影露光装置によれば、X方向及びY方向に互いに反転した2対の排出ノズルと流入ノズルとを備えているため、ウエハを+X方向、-X方向、+Y方向または-Y方向に移動する場合においても、ウエハと光学素子との間を液体により安定に満たし続けることができる。

【0053】

また、液体がウエハ上を流れるため、ウエハ上に異物が付着している場合であっても、その異物を液体により流し去ることができる。また、液体が液体供給装置により所定の温度に調整されているため、ウエハ表面の温度も一定となり、露光の際に生じるウエハの熱膨張による重ね合わせ精度の低下を防止することができる。従って、EGA(エンハンスト・グローバル・アライメント)方式のアライメントのように、アライメントと露光とに時間差のある場合であっても、ウエハの熱膨張による重ね合わせ精度の低下を防ぐことができる。

【0054】

また、この第1の実施の形態にかかる投影露光装置によれば、ウエハを移動させる方向と同一の方向に液体が流れているため、異物や熱を吸収した液体を光学素子の先端部の直下の露光領域上に滞留させることなく液体回収装置により回収することができる。

【0055】

次に、図面を参照して、本発明の第2の実施の形態にかかる投影露光装置について説明する。図5は、第2の実施の形態にかかるステップ・アンド・スキャン方式の投影露光装置の投影光学系PLAの下部、液体供給装置5及び液体回収装置6等を示す正面図である。また、以下の説明においては、図5中に示すXYZ直交座標系を設定し、このXYZ直交座標系を参照しつつ各部材の位置関係について説明する。XYZ直交座標系は、X軸及びY軸がウエハWに対して平行となるよう設定され、Z軸がウエハWに対して直交する方向に設定されている。図中のXYZ座標系は、実際にはXY平面が水平面に平行な面に設定され、Z軸が鉛直上方向に設定される。なお、図5においては、第1の実施の形態にかかる投影露光装置と同一の構成には、第1の実施の形態で用いたのと同一の符号を付して

説明を行なう。

【0056】

この投影露光装置においては、投影光学系PLAの鏡筒3Aの最下端の光学素子32は、先端部32Aが走査露光に必要な部分だけを残してY方向（非走査方向）に細長い矩形に削られている。走査露光時には、先端部32Aの直下の矩形の露光領域にレチクルの一部のパターン像が投影され、投影光学系PLAに対して、レチクル（不図示）が-X方向（又は+X方向）に速度Vで移動するのに同期して、XYステージ10を介してウエハWが+X方向（又は-X方向）に速度 $\beta \cdot V$ （ $\beta$ は投影倍率）で移動する。そして、1つのショット領域への露光終了後に、ウエハWのステッピングによって次のショット領域が走査開始位置に移動し、以下ステップ・アンド・スキャン方式で各ショット領域への露光が順次行われる。

【0057】

また、光学素子32の基材は蛍石であり、光学素子32の先端部32A及び側面部32Bには、溶解防止膜としてフッ化マグネシウム（MgF<sub>2</sub>）が成膜されている。

【0058】

この第2の実施の形態においても第1の実施の形態と同様に、液浸法が適用されるため、走査露光中に光学素子32とウエハWの表面との間に液体7が満たされる。液体7としては、純水が使用されている。液体7の供給及び回収は、それぞれ液体供給装置5及び液体回収装置6によって行われる。

【0059】

図6は、投影光学系PLAの光学素子32の先端部32Aと液体7をX方向に供給及び回収するための排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。液体供給装置5には、図6に示すように、供給管21を介してY方向に細長い矩形状である先端部32Aの+X方向側に3個の排出ノズル21a～21cが、先端部32Aの-X方向側に3個の排出ノズル22a～22cが接続されている。また、液体回収装置6には、図6に示すように、回収管23を介して先端部32Aの-X方向側に2個の流入ノズル23a、23bが、回収管24を介して先端部32Aの+X方向側に2個の流入ノズル24a、24bが接続されている。

【0060】

実線の矢印で示す走査方向（-X方向）にウエハWを移動させて走査露光を行う場合には、液体供給装置5は、供給管21及び排出ノズル21a～21cを介して光学素子32の先端部32AとウエハWとの間に液体7を供給する。液体回収装置6は、回収管23及び流入ノズル23a、23bを介して、液体供給装置5により先端部32AとウエハWとの間に供給された液体7を回収する。この場合においては、液体7はウエハW上を-X方向に流れしており、光学素子32とウエハWとの間は液体7により満たされる。

【0061】

また、2点鎖線の矢印で示す方向（+X方向）にウエハWを移動させて走査露光を行う場合には、液体供給装置5は、供給管22及び排出ノズル22a～22cを介して光学素子32の先端部32AとウエハWとの間に液体7を供給する。液体回収装置6は、回収管24及び流入ノズル24a、24bを介して、液体供給装置5により先端部32AとウエハWとの間に供給された液体7を回収する。この場合においては、液体7はウエハW上を+X方向に流れしており、光学素子32とウエハWとの間は液体7により満たされる。

【0062】

また、液体7の供給量V<sub>i</sub>（m<sup>3</sup>/s）及び回収量V<sub>o</sub>（m<sup>3</sup>/s）は、以下の式2により算出される。

（式2）

$$V_i = V_o = DSY \cdot v \cdot d$$

ここで、DSYは光学素子32の先端部32AのX方向の長さ（m）である。DSYは予め入力されているため、式2に基づいて液体7の供給量V<sub>i</sub>（m<sup>3</sup>/s）及び回収量V<sub>o</sub>（m<sup>3</sup>/s）を算出し、調整することにより、走査露光中においても光学素子32とウエ

ハWとの間に液体7は安定に満たされる。

【0063】

また、ウエハWをY方向にステップ移動させる際には、第1の実施の形態と同一の方法によりY方向から液体7の供給及び回収を行なう。

【0064】

図7は、投影光学系PLAの光学素子32の先端部32AとY方向用の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。図7に示すように、ウエハWを走査方向に直交する非走査方向(-Y方向)にステップ移動させる場合には、Y方向に配列された排出ノズル27a及び流入ノズル29a, 29bを使用して液体7の供給及び回収を行なう。また、ウエハを+Y方向にステップ移動させる場合には、Y方向に配列された排出ノズル28a及び流入ノズル30a, 30bを使用して液体7の供給及び回収を行なう。この場合においては、液体7の供給量Vi(m<sup>3</sup>/s)、及び回収量Vo(m<sup>3</sup>/s)は、以下の数式3により算出される。

(数式3)

$$V_i = V_o = DSX \cdot v \cdot d$$

ここで、DSXは光学素子32の先端部32AのY方向の長さ(m)である。第1の実施の形態と同様に、Y方向にステップ移動させる際にもウエハWの移動速度vに応じて液体7の供給量を調整することにより、光学素子32とウエハWとの間を液体7により満たし続ける。

【0065】

この第2の実施の形態にかかる走査型投影露光装置によれば、光学素子の基板側の表面及び光学素子の側面に溶解防止膜が成膜されているため、光学素子の溶解を防止することができる。また、光学素子の基板側の表面及び光学素子の側面へ同一の材料を用いた溶解防止膜を成膜しているため、溶解防止膜の成膜を一度に行なうことができ、簡易な工程により溶解防止膜の成膜を行うことができる。

【0066】

また、投影光学系の先端部と基板との間に満たされた液体により光学素子が溶解することないため、光学素子を頻繁に交換する必要がなく、投影露光装置の高スループットを維持することができる。また、溶解した光学素子を交換するために、露光装置の稼動を止めることなく、最終製品を効率よく生産することができる。更に、液体により光学素子が溶解するこがないため、投影光学系の光学性能を維持することができることから、生産される最終製品の品質を安定させることができ、最適な状態で露光を続けることができる。

【0067】

また、波長が200nm程度の露光光に対する純水の屈折率nは約1.44であり、波長193nmであるArFエキシマレーザ光は、ウエハW上において1/n、即ち134nmに短波長化されるため、高い解像度を得ることができる。

【0068】

また、この第2の実施の形態にかかる投影露光装置によれば、X方向及びY方向に互いに反転した2対の排出ノズルと流入ノズルとを備えているため、ウエハWを+X方向、-X方向、+Y方向または-Y方向に移動する場合においても、ウエハWと光学素子32との間を液体7により安定に満たし続けることができる。即ち、ウエハWの移動方向に応じた方向に液体を流すことにより、ウエハWと投影光学系PLの先端部との間を液体7により満たし続けることができる。

【0069】

また、液体7がウエハW上を流れるため、ウエハW上に異物が付着している場合であっても、その異物を液体7により流し去ることができる。また、液体7が液体供給装置5により所定の温度に調整されているため、ウエハW表面の温度も一定となり、露光の際に生じるウエハWの熱膨張による重ね合わせ精度の低下を防止することができる。従って、EGA(エンハンスト・グローバル・アライメント)方式のアライメントのように、アライ

メントと露光とに時間差のある場合であっても、ウエハの熱膨張による重ね合わせ精度の低下を防ぐことができる。

【0070】

また、この第2の実施の形態にかかる走査型投影露光装置によれば、ウエハWを移動させる方向と同一の方向に液体7が流れているため、異物や熱を吸収した液体を光学素子32の先端部32Aの直下の露光領域上に滞留させることなく液体回収装置6により回収することができる。

【0071】

なお、上述の各実施の形態においては、溶解防止膜として、投影光学系の基板側の光学素子の基板側の表面及び側面にフッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)を用いた溶解防止膜を成膜しているが、投影光学系の基板側の光学素子の基板側の表面に親水性の酸化珪素(SiO<sub>2</sub>)を用いた溶解防止膜を成膜し、投影光学系の基板側の光学素子の側面にアルキルケンダイマーにより構成される撥水性の溶解防止膜を形成するようにも良い。

【0072】

ここで光学素子の側面に成膜されている溶解防止膜は、光学素子の基板側の表面に成膜されている溶解防止膜に比較して、撥水性能に優れた溶解防止膜であり、基板側の表面に成膜されている溶解防止膜は、光学素子の側面に成膜されている溶解防止膜に比較して、親水性能に優れた溶解防止膜である。光学素子の側面に成膜されている溶解防止膜が撥水性の溶解防止膜であることから、光学素子の側面に付着した液体を基板側に容易に回り込ませることができ、光学素子の基板側の表面に成膜されている溶解防止膜が親水性の溶解防止膜であることから、光学素子の基板側表面と基板との間を常に液体で満たすことができる。

【0073】

また、上述の各実施の形態においては、ウエハの表面と投影光学系のウエハ側の蛍石により形成された光学素子との間を液体により満たしているが、ウエハの表面と投影光学系のウエハ側の蛍石により形成された光学素子との間の一部に液体を介在させるようにしてもよい。

【0074】

また、上述の各実施の形態においては、液体7として純水を使用したが、液体としては、純水に限らず、露光光に対する透過性があってできるだけ屈折率が高く、投影光学系やウエハ表面に塗布されているフォトレジストに対して安定なもの（例えばセダー油等）を使用することもできる。

【0075】

また、第2の実施の形態においては、ノズルの数や形状は特に限定されるものでなく、例えば先端部32Aの長辺について2対のノズルで液体7の供給又は回収を行うようにしてもよい。なお、この場合には、+X方向、又は-X方向のどちらの方向からも液体7の供給及び回収を行うことができるようにするため、排出ノズルと流入ノズルとを上下に並べて配置してもよい。

【0076】

また、露光光としてF2レーザ光を用いる場合は、液体としてはF2レーザ光が透過可能な例えばフッ素系オイルや過フッ化ポリエーテル(PFPE)等のフッ素系の液体を用いればよい。

【0077】

また、上述の各実施の形態においては、投影光学系PLとウエハ（基板）Wとの間を局所的に液体で満たす露光装置を採用しているが、特開平6-124873号公報に開示されているような露光対象の基板を保持したステージを液槽の中で移動させる液浸露光装置や、特開平10-303114号公報に開示されているようなステージ上に所定深さの液体槽を形成し、その中に基板を保持する液浸露光装置にも本発明を適用可能である。

【0078】

また、本発明は、特開平10-163099号公報、特開平10-214783号公報

、特表2000-505958号公報等に開示されているように、ウエハ等の被処理基板を別々に載置してXY方向に独立に移動可能な2つのステージを備えたツインステージ型の露光装置にも適用できる。

### 【実施例1】

#### 【0079】

図8は、本発明に係る光学素子50の構成を示す図である。図8に示すように、蛍石により形成された投影光学系の先端部の光学部材51の基板側の表面51A及び光学部材51の側面51Bにフッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)により構成される溶解防止膜52をスプレーコートを用い湿式成膜する。なお、光学部材51の基板側の表面51Aには、光学膜厚0.65λ(λ=193nm)でフッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)により構成される溶解防止膜を成膜する。ここで湿式成膜とは、ある溶媒中に成膜させたい物質を分散させ成膜面に塗布し、塗布後溶媒を乾燥除去する成膜法である。用いられる溶媒は成膜させたい物質が凝縮、沈殿等せず、均一な状態で溶媒中に分散すれば良く、アルコールや有機溶剤等が用いられる。

#### 【0080】

湿式成膜法により、フッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)膜を形成する場合には、以下に示す3種類の反応プロセスを用いることが好ましい。

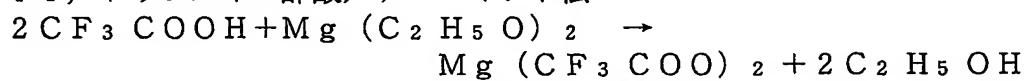
##### (i) フッ酸／酢酸マグネシウム法



##### (i i) フッ酸／アルコキシド法



##### (i i i) トリフルオロ酢酸／アルコキシド法



これらのプロセスにおいて、ゾル溶液を調整した後、前処理として、オルガノサーマル処理、またはハイドロサーマル処理を行うのが好ましい。このとき、加圧または加熱熟成の何れか一方または両方を行っても良い。上記の湿式法の詳細は、米国特許5,835,275号に開示されているので参考されたい。ゾル溶液の基板への塗布方法としては、スピノコート法、ディッピング、メニスカス法、スプレーコート法、及び印刷法から選ばれた何れか一以上の方針が用いられる。ゾル液の塗布後に加熱して有機物が除去されて膜が形成される。この形成された膜により、蛍石により構成される光学部材51の基板側表面51A、および側面51Bが隙間無く完全に保護されている必要がある。

#### 【0081】

湿式成膜法で成膜された膜は真空蒸着やスパッタリングに代表される一般的な乾式成膜法に比べ機械的耐久性が非常に低い。そのため機械的耐久性を向上させるために加熱アニールする必要がある。特に蛍石により構成される光学部材に湿式成膜法で成膜した場合、急激な温度上昇によるアニールを行うと、蛍石の線膨張係数から面変化や極端な場合、蛍石が割れるという危険性がある。これを避けるために、昇温を低速で行う必要があり、10°C/1時間以下の昇温、冷却速度が要求される。

#### 【0082】

本実施例では、溶解防止膜としてフッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)を用いたが、これに限ることなく酸化珪素(SiO<sub>2</sub>)を用いた湿式成膜でいいことはいうまでもない。

### 【実施例2】

#### 【0083】

図9は、本発明に係る光学素子53の構成を示す図である。図9に示すように、蛍石により形成された投影光学系の先端部の光学部材54の基板側の表面54Aに光学膜厚0.65λ(λ=193nm)の酸化珪素(SiO<sub>2</sub>)により構成される溶解防止膜55をイオンビームスパッタリングにより成膜する。その後、光学部材54の側面54Bに加熱した状態でアルキルケンダイマー(AKD)を溶液状態で塗布する。液状のアルキルケテ

ンダイマーを結晶化させると凹凸形状の中に繰り返し小さな凹凸形状を示すフラクタル構造となり、接触角160°以上の大撥水膜56になる。

【0084】

これは接触角 $\theta$ の物質が表面積 $r$ 倍のフラクタル構造になった時の接触角を $\theta_f$ とする  
とyoungの式を拡張した以下の式が成り立つことから理解される。

【0085】

【数1】

$$\cos\theta_f = \frac{r(\gamma_s - \gamma_{SL})}{\gamma_L} = r \cos\theta$$

【0086】

ここで $\gamma_s$ は、固体の表面張力、 $\gamma_L$ は、液体の表面張力、 $\gamma_{SL}$ は、固体/液体の界面張力である。この式に示されるように $\cos\theta$ が正( $\theta > 90^\circ$ )の時は、接触角はより大きく、つまり液体をより弾く状態になり、 $\cos\theta$ が負( $\theta < 90^\circ$ )の時は、接触角はより小さく、つまり液体に対してよりぬれる状態になる。

【0087】

ここではフラクタル構造を有するアルキルケンダイマーを側面溶解防止膜に用いたが、一般的な撥水処理、例えばシランカップリング剤(1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクチルトリクロロシラン)等で撥水処理することでも側面溶解防止効果を得ることができる。また、一般的な無電解メッキによる撥水処理等を用いても良い。

【0088】

実施例1、実施例2にかかる光学素子の検証結果を以下に示す。

【0089】

図10に示すような直方体の蛍石光学素子の底面に溶解防止膜としてフッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)をスプレーコートにて湿式成膜し、側面に溶解防止膜としてフッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)をスプレーコートにて湿式成膜する。図10に示す光学素子57には、実施例1の溶解防止膜と同一の溶解防止膜が形成されている。この図10に示す光学素子を試料1とする。

【0090】

図11に示すような直方体の蛍石光学素子の底面に溶解防止膜として酸化珪素(SiO<sub>2</sub>)をイオンビームスパッタリングにて成膜し、側面に溶解防止膜としてアルキルケンダイマー溶液を塗布、乾燥させる。図11に示す光学素子58には、実施例2の溶解防止膜と同一の溶解防止膜が形成されている。この図11に示す光学素子を試料2とする。

【0091】

図12に示すような直方体の蛍石光学素子の底面に溶解防止膜としてフッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)をスプレーコートにて湿式成膜し、側面にはコートを施さないでおく。この図12に示す光学素子59を試料3(比較例)とする。

【0092】

試料1, 2, 3に対して以下の実験を行った。図13は、実験装置の構成を示す図である。光学素子57, 58, 59の体積に対して十分大きなポリエーテルエーテルケトン(PEEK)で作られた水槽64に70℃の純水66を入れる。テフロン(登録商標)製の攪拌子68を純水66中に投入する。図13に示すように、光学素子57, 58, 59の底面部が純水66中に浸かるように純水66中に投入する。光学素子57, 58, 59、純水66、攪拌子68を含む水槽64を恒温槽70に入れて温度を一定に保持する。

【0093】

ここで、水槽64は、純水66の蒸発による液面変化を小さくするために、光学素子57, 58, 59の体積に対し十分大きなものが用いられる。また、攪拌子68は、光学素子57, 58, 59が純水66に溶解し緩衝溶液が生成された場合においても、溶解度を一定に保つために用いられる。光学素子57, 58, 59を純水66に浸した状態で3時

間経過した後、光学素子57, 58, 59の底面部、側面部における溶解による段差を分解能0.5nmの段差測定器にて測定した。

【0094】

図14に示すように、光学素子57（試料1）、光学素子58（試料2）は底面部、側面部共に全く溶解されなかった。これに対して、光学素子59（試料3）では側面部は約50nm浸食されていた。また、光学素子59（試料3）の底面部の中央付近は変化しなかったが、周辺は側面が浸食された事により、図15に示すように一部底面の溶解防止膜が破壊されていた。

【図面の簡単な説明】

【0095】

【図1】第1の実施の形態において使用される投影露光装置の概略構成を示す図である。

【図2】第1の実施の形態にかかる投影光学系PLの光学素子4の先端部4AとX方向用の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。

【図3】第1の実施の形態にかかる投影光学系PLの光学素子4の先端部4Aと、Y方向から液体の供給及び回収を行う排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。

【図4】第1の実施の形態にかかる光学素子4とウェハWとの間への液体7の供給及び回収の様子を示す要部の拡大図である。

【図5】第2の実施の形態において使用される投影露光装置の投影光学系PLAの下端部、液体供給装置5、及び液体回収装置6等を示す正面図である。

【図6】第2の実施の形態にかかる投影光学系PLAの光学素子32の先端部32AとX方向用の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。

【図7】第2の実施の形態にかかる投影光学系PLAの光学素子32の先端部32Aと、Y方向から液体の供給及び回収を行う排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。

【図8】実施例1の光学素子の構成を示す図である。

【図9】実施例2の光学素子の構成を示す図である。

【図10】実施例1に係る試験用光学素子の構成を示す図である。

【図11】実施例2に係る試験用光学素子の構成を示す図である。

【図12】比較例に係る試験用光学素子の構成を示す図である。

【図13】実験装置の構成を示す図である。

【図14】実施例1、実施例2及び比較例の光学素子の実験後における段差測定器により測定された段差の測定結果を示すグラフである。

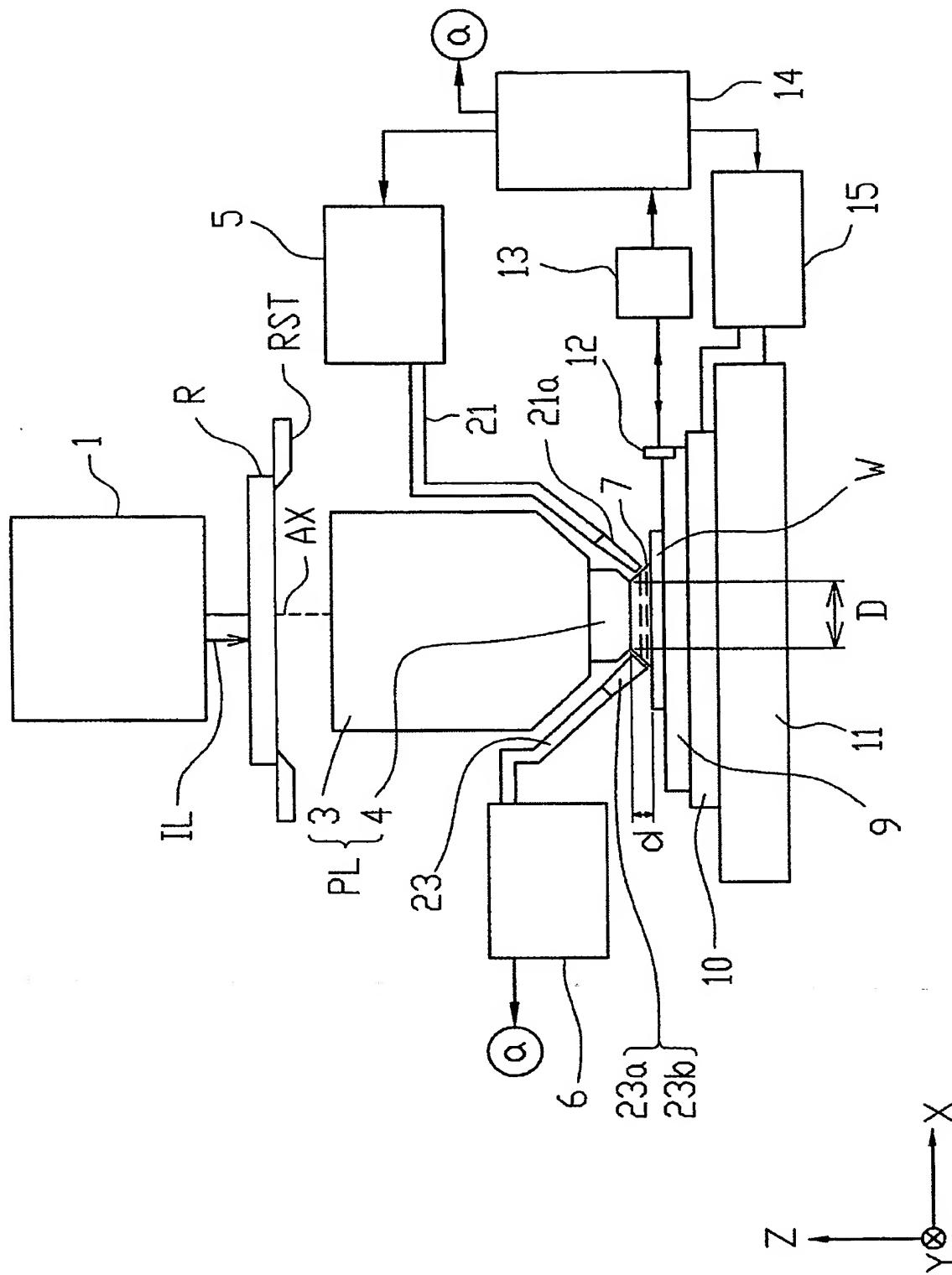
【図15】試験後における比較例に係る試験用光学素子の状態を示す図である。

【符号の説明】

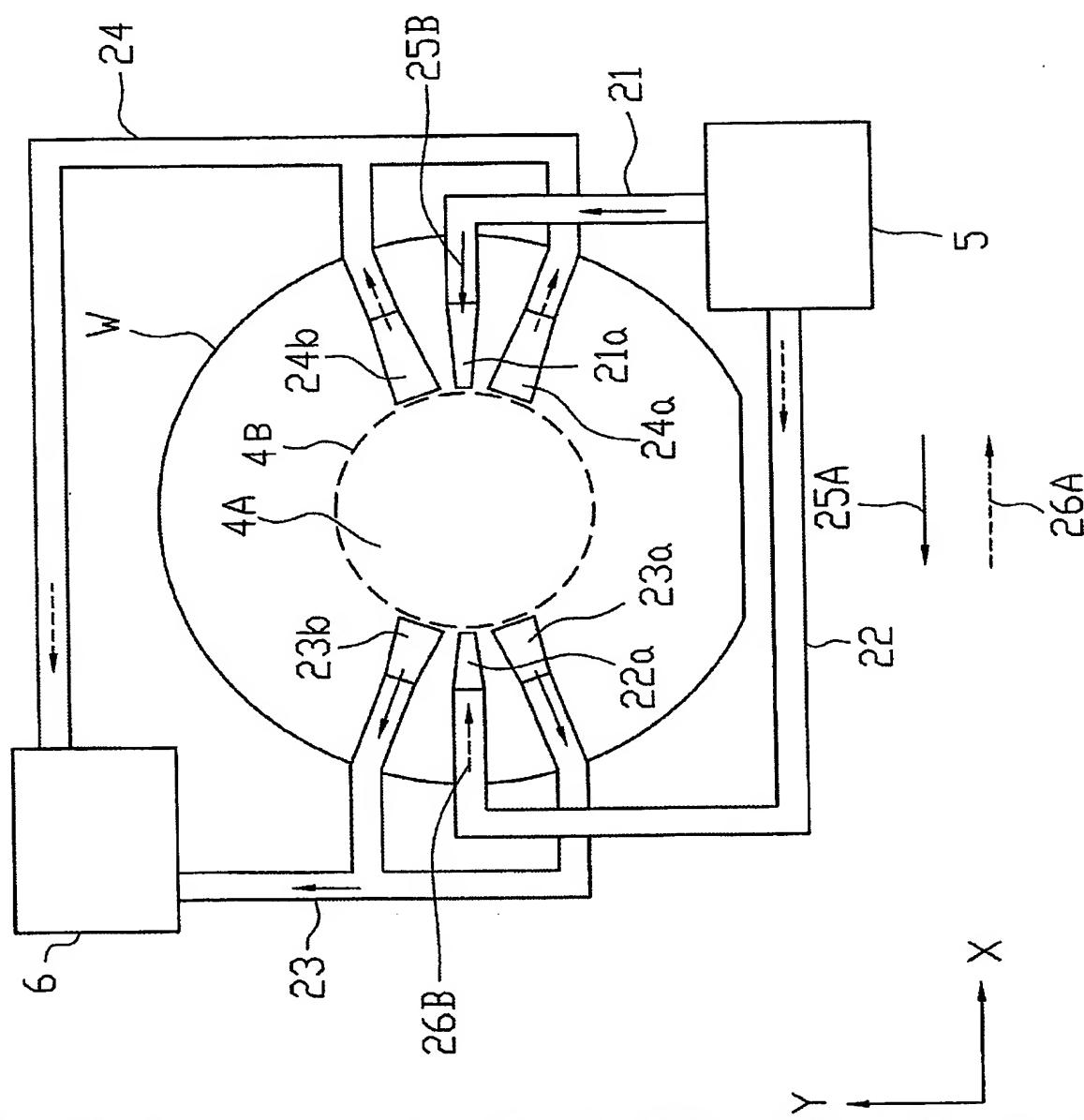
【0096】

R…レチクル、PL…投影光学系、W…ウェハ、1…照明光学系、4, 32, 50, 53…光学素子、5…液体供給装置、6…液体回収装置、7…液体、9…Zステージ、10…XYステージ、14…主制御系、21, 22…供給管、21a～21c, 22a～22c…排出ノズル、23, 24…回収管、23a, 23b, 24a, 24b…流入ノズル、52, 55, 56…溶解防止膜、64…水槽、66…純水、68…攪拌子、70…恒温槽。

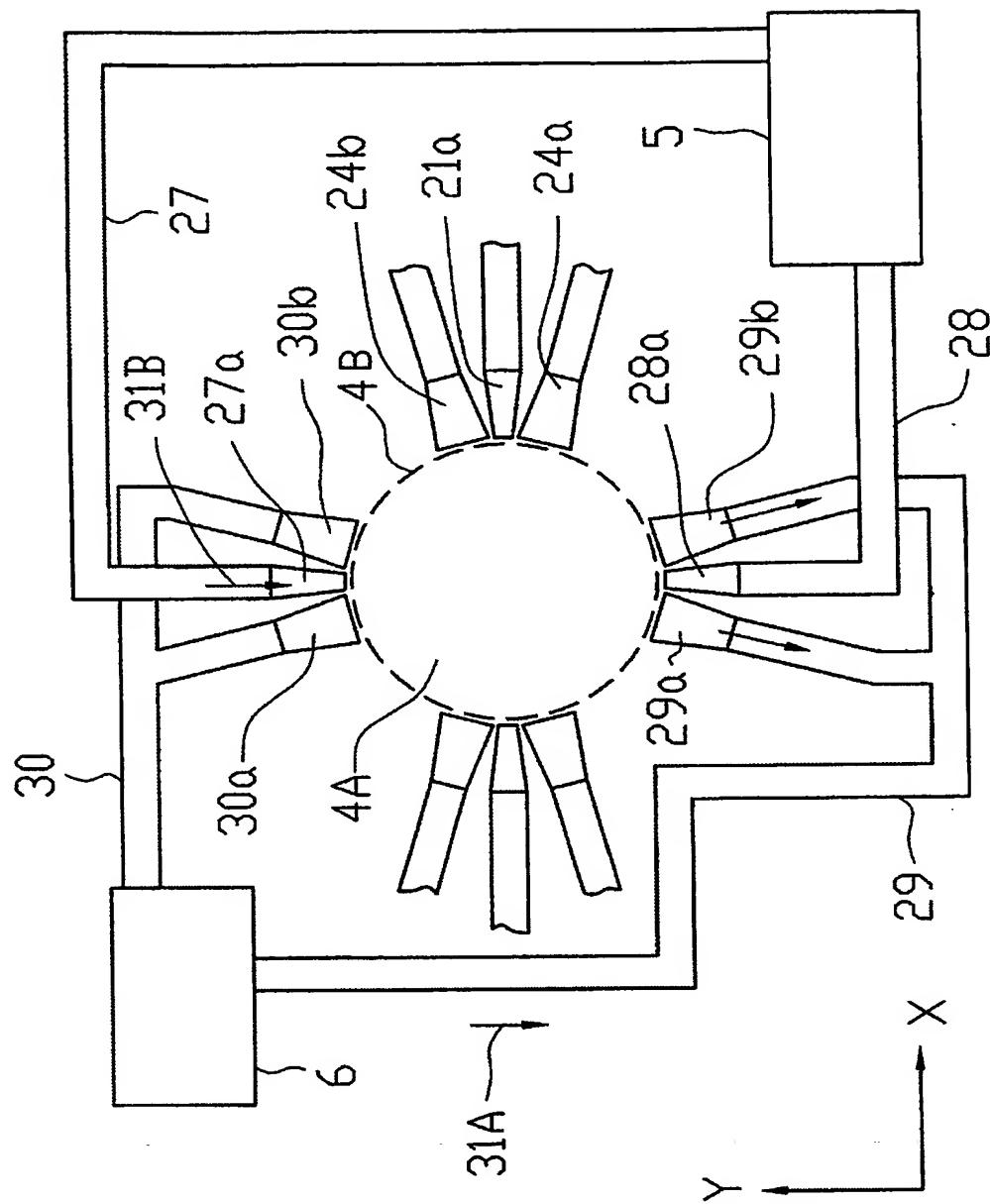
【書類名】図面  
【図1】



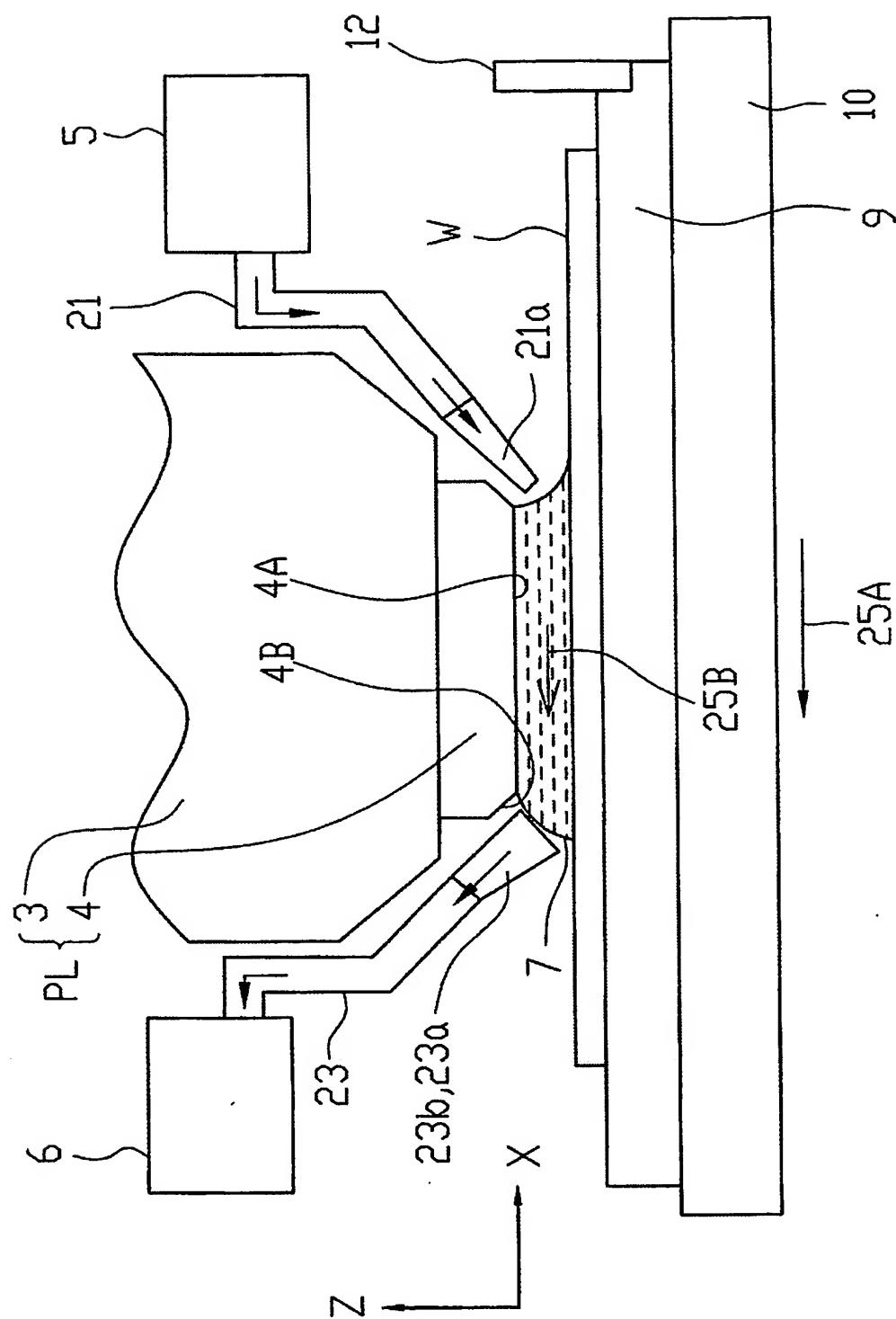
【図2】



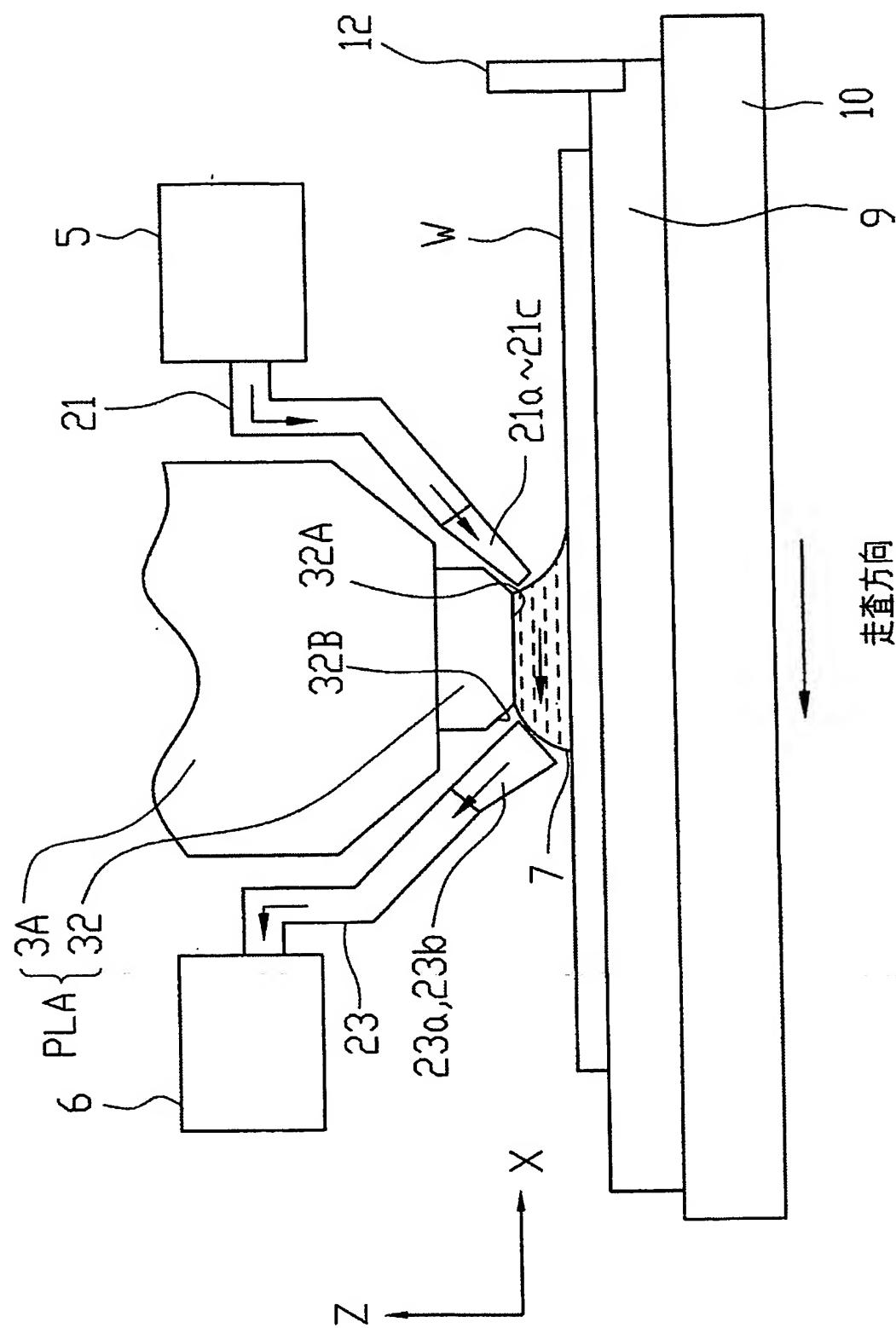
【図3】



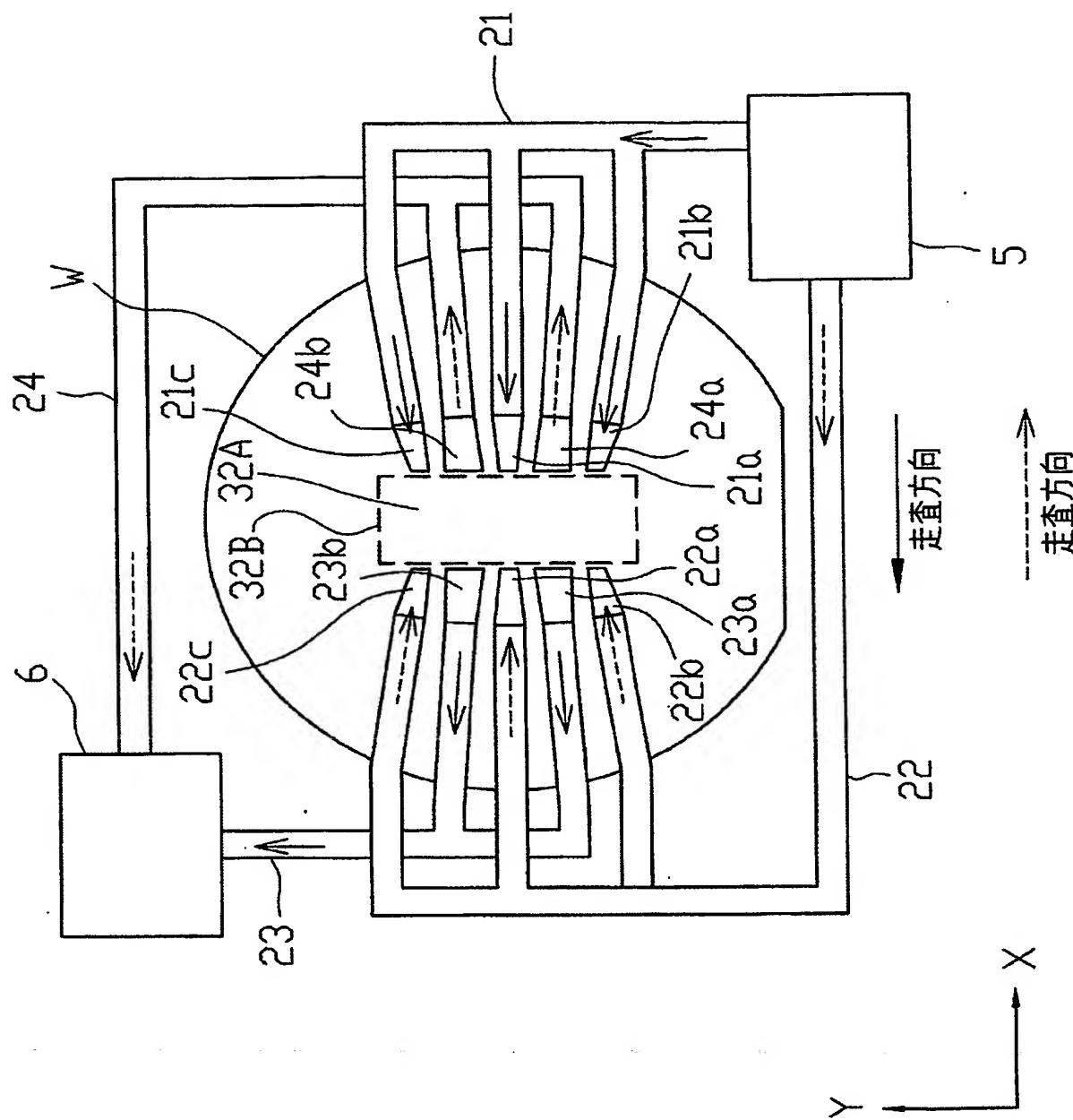
【図4】



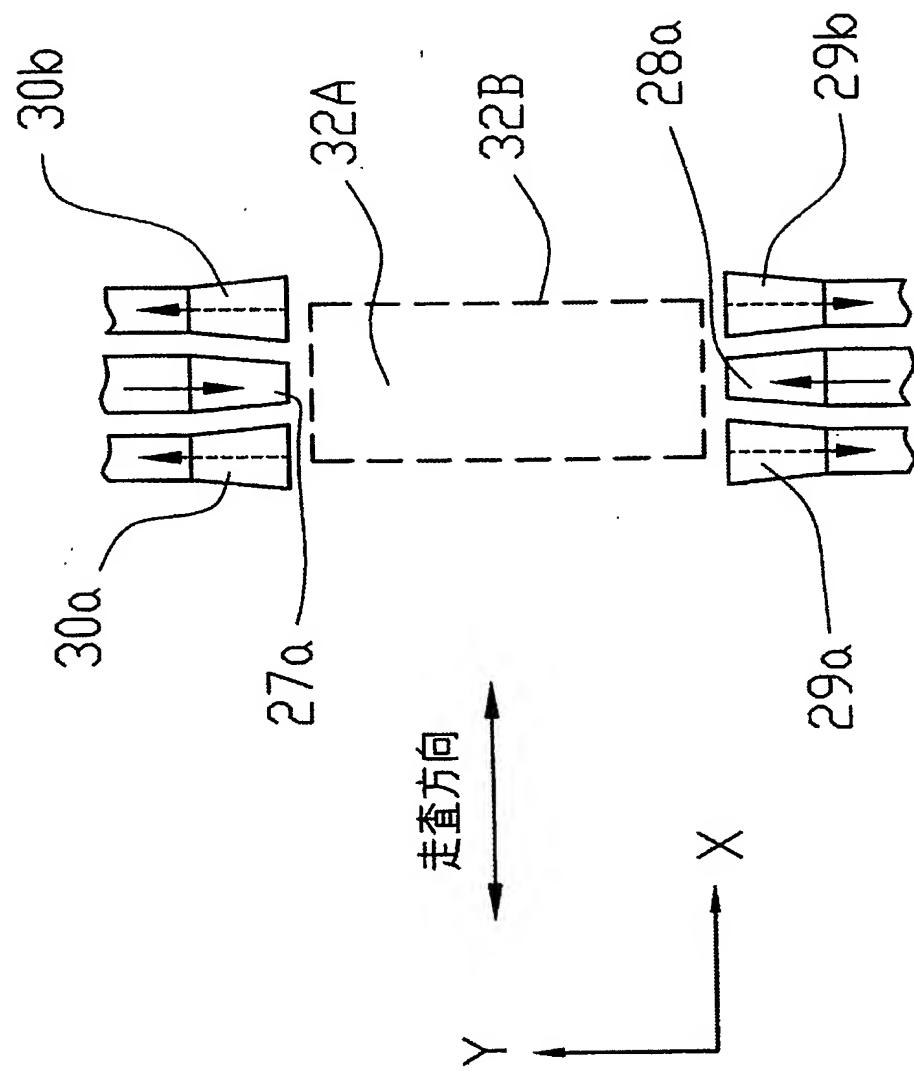
【図5】



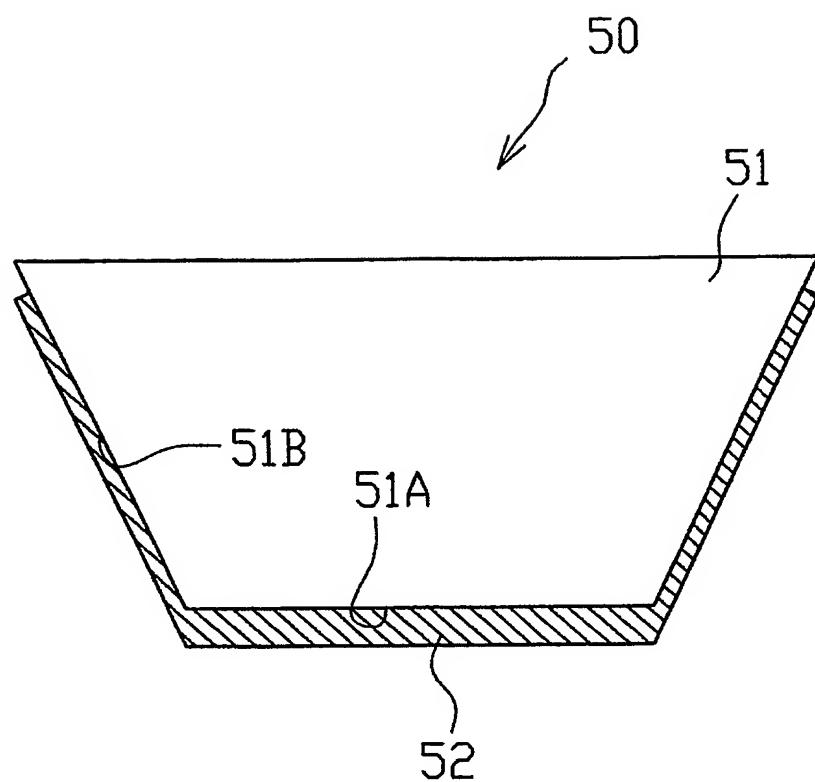
【図6】



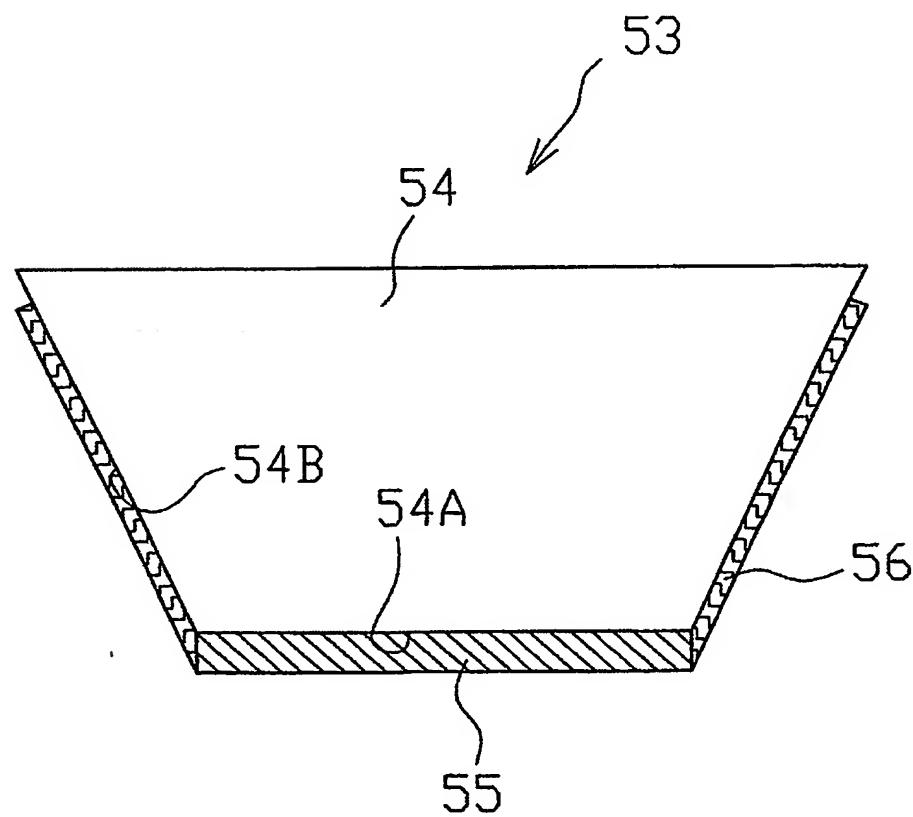
【図7】



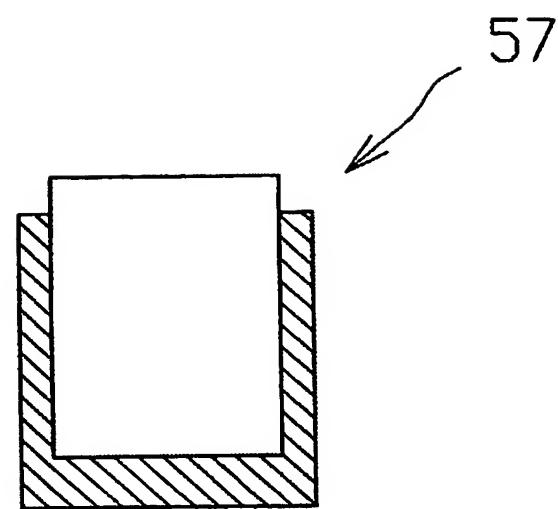
【図8】



【図9】

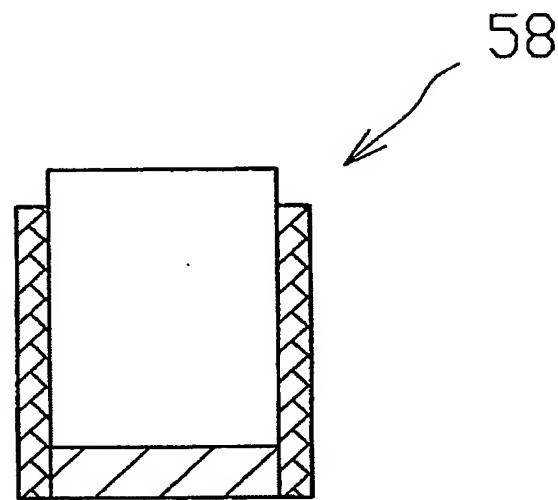


【図10】



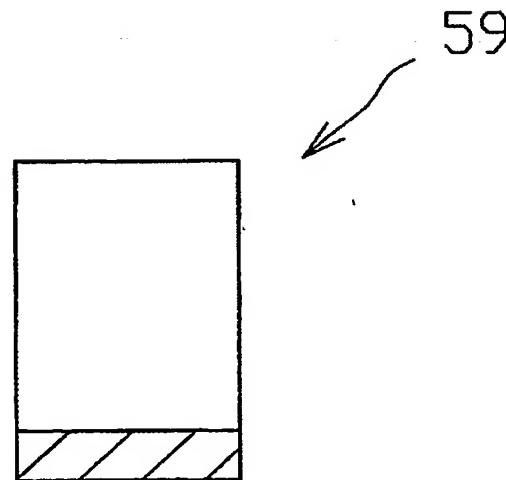
57

【図11】



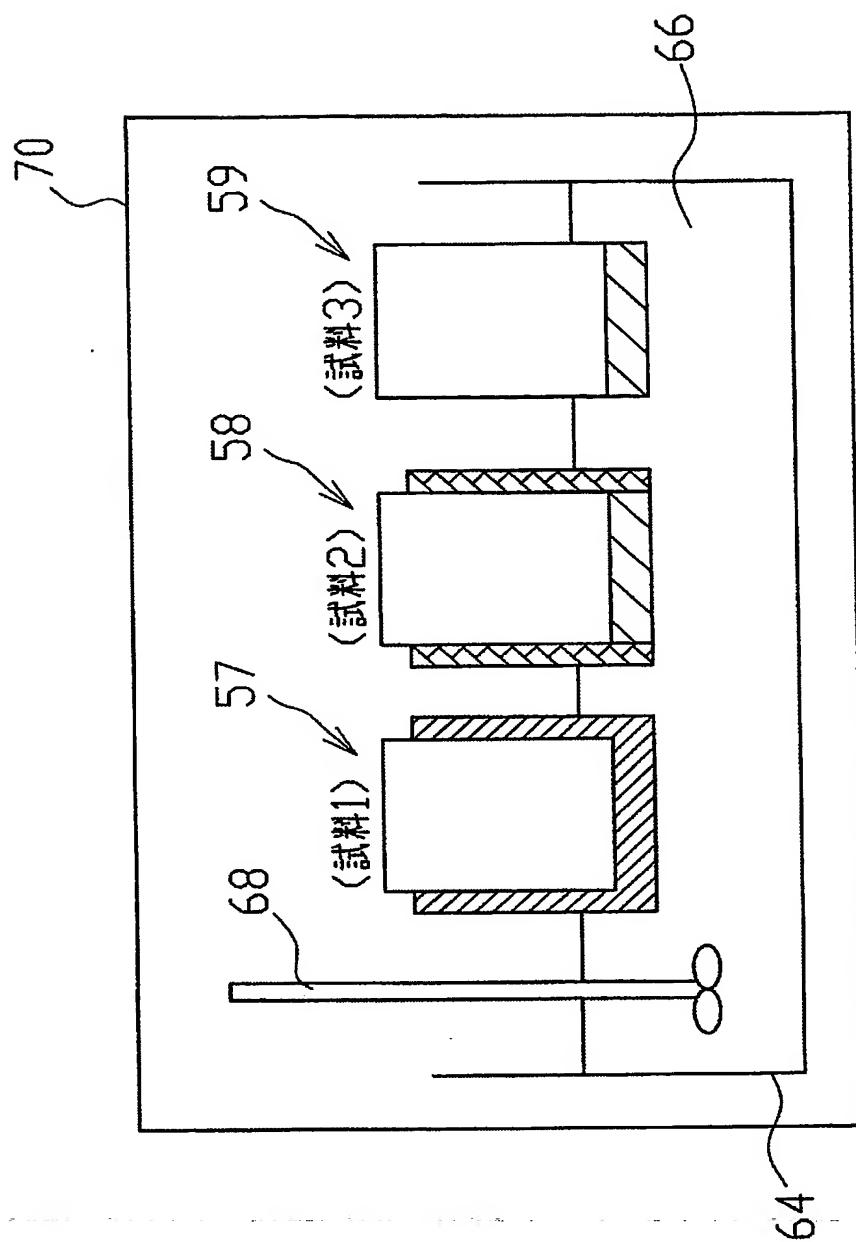
58

【図12】

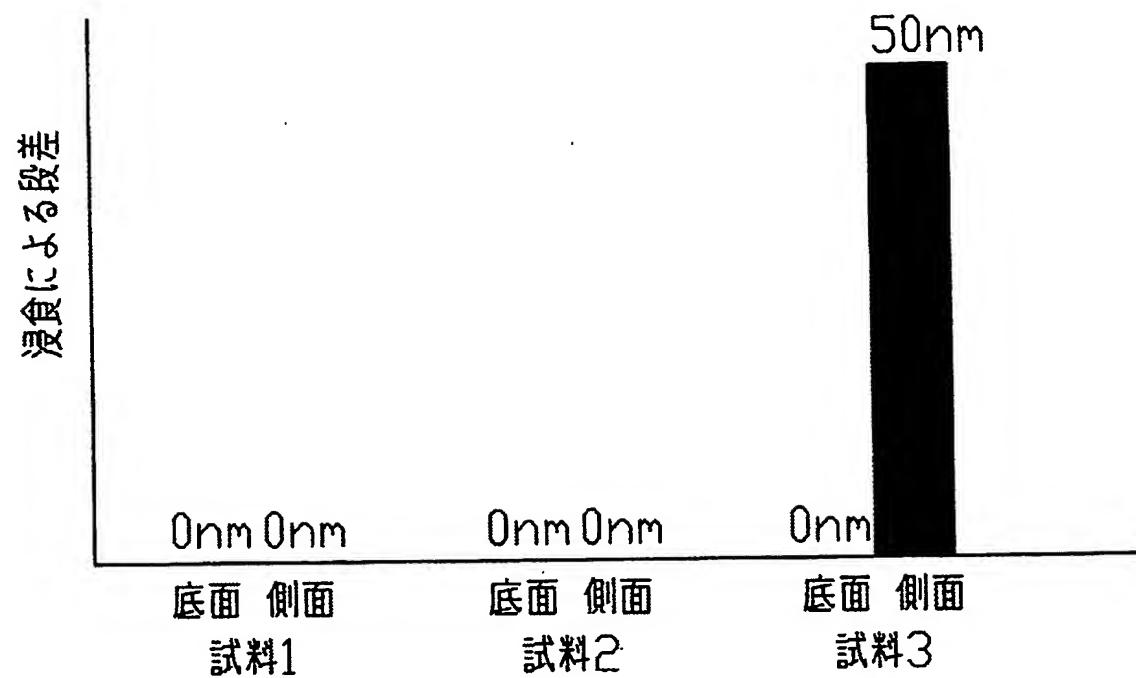


59

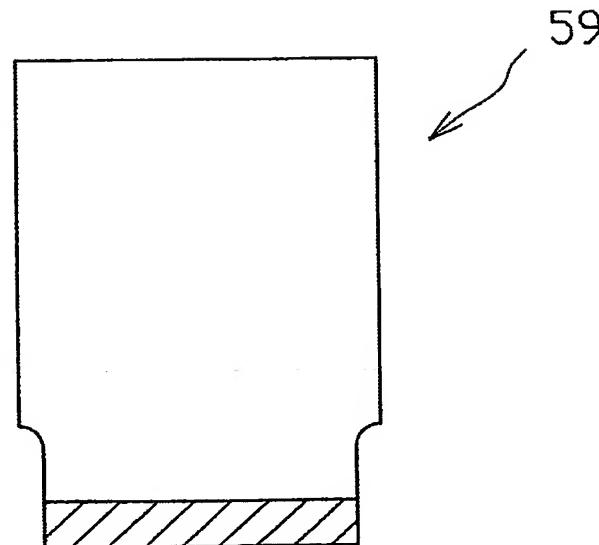
【図13】



【図14】



【図15】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 液浸法を適用した場合に、投影光学系の先端部の基板側の表面及び光学素子の側面が液体によって浸食されない光学素子を提供する。

【解決手段】 露光ビームでマスク R を照明し、投影光学系 P L を介して前記マスクのパターンを基板 W 上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系の前記基板側の光学素子との間に所定の液体 7 を介在させた投影露光装置に使用される光学素子において、前記投影光学系の前記基板側の光学素子の前記基板側の表面及び前記基板側の光学素子の側面に溶解防止膜が成膜されている。

【選択図】 図 1

特願 2003-336162

出願人履歴情報

識別番号

[000004112]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月29日

新規登録

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

株式会社ニコン